

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-018002

(43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.Cl.

C08F 2/00

C08F 2/00

C08F214/26

(21)Application number : 05-190752

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.07.1993

(72)Inventor : KAMIYA HIROKI  
KODAMA SHUNICHI  
KAYA MASANORI  
MIYAKE HARUHISA

## (54) PRODUCTION OF FLUOROCOPOLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a fluorocopolymer which comprises polymer molecules having gradually different molecular structures and physical properties and which does not cause phase separation.

CONSTITUTION: A radical-polymerizable fluoromonomer and a copolymerizable vinyl monomer are copolymerized in the presence of a free radical initiator in such a way that polymer molecules with gradually different molecular structures are formed by continuously changing polymn. conditions during polymn.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-18002

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/00	MAD			
	MAH			
214/28	MKQ			

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-190752
(22) 出願日	平成5年(1993)7月2日

(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72) 発明者	神谷 浩樹 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(72) 発明者	児玉 俊一 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(72) 発明者	賀屋 政徳 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 相異なる物性を合せ持ち、相分離を生起しない傾斜構造を有する含フッ素共重合体の製造方法を提供する。

【構成】 ラジカル重合性の含フッ素単量体及びそれと共重合可能なビニル単量体をラジカル開始剤存在下に重合させるにあたり、重合場の反応条件を変化せしめことにより、重合体の生成過程で生成する重合体の構造を変化させることからなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ラジカル重合性の含フッ素単量体及びそれと共重合可能な少なくとも1種のビニル単量体をラジカル開始剤の存在下に重合させるにあたり、重合場の反応条件を重合反応過程に変化させることにより、重合体の生成過程で生成共重合体の構造を変化させることを特徴とする含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項2】重合場の反応条件を連続的に変化させ、生成共重合体の構造を連続的に変化させる請求項1の製造方法。

【請求項3】重合反応過程中の含フッ素単量体とビニル単量体の割合を変化させる請求項1又は2の製造方法。

【請求項4】重合反応過程中の、含フッ素単量体とビニル単量体の種類の組合せを変化させる請求項1又は2の製造方法。

【請求項5】重合反応過程中の、含フッ素単量体とビニル単量体の種類の組合せ及び割合を変化させる請求項1又は2の製造方法。

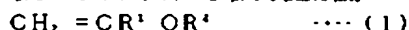
【請求項6】ラジカル重合性の含フッ素単量体がテトラフルオロエチレンであり、共重合可能なビニル単量体が炭素数1～8のパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルである請求項1～5のいずれか1項の製造方法。

【請求項7】ラジカル重合性の含フッ素単量体がフッ化ビニリデン及び／又はテトラフルオロエチレンであり、共重合可能なビニル単量体がヘキサフルオロプロピレンである請求項1～5のいずれか1項の製造方法。

【請求項8】ラジカル重合性の含フッ素単量体がテトラフルオロエチレンであり、共重合可能なビニル単量体がエチレン及び／又はプロピレンである請求項1～5のいずれか1項の製造方法。

【請求項9】ラジカル重合性の含フッ素単量体がテトラフルオロエチレンであり、共重合可能なビニル単量体がエチレン及び／又は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基置換エチレンである請求項1～5のいずれか1項の製造方法。

【請求項10】ラジカル重合性の含フッ素単量体がテトラフルオロエチレン及び／又はクロロトリフルオロエチレンであり、共重合可能なビニル単量体が下記式(1)で表されるビニルエーテルの少なくとも1種である請求項1～5のいずれか1項の製造方法。



(ただし、式(1)においてR<sup>1</sup>はH又はCH<sub>3</sub>を示し、R<sup>2</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、又はω-ヒドロキシアルキル基を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素共重合体の製造方法、特にバッチ式の重合において重合時に生成する共重合体構造を変化させ、傾斜構造を有する共重合体を

製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、含フッ素共重合体は、その用途に応じ、目的とする構造、特に単量体の種類、割合を定めて均一な共重合体を得るような製造方法がとられている。ラジカル重合における共重合体の単量体単位に由来する構造は、用いる単量体の種類とその重合場における濃度比によって決定される。この場合、生成する共重合体の単量体に由来する割合は各単量体間の反応性比によるため、反応器中に存在する単量体の割合とは異なるものである。したがって、通常の含フッ素共重合体のバッチ式重合においては、重合中にこれらの因子が変動しないように、生成する共重合体と同じ単量体と同じ割合で連続的に供給し、反応器中の単量体の種類、濃度比を一定に保つ方法が用いられている。

【0003】また、含フッ素共重合体の用途が多岐にわたってきており、単一の共重合体では目的とする性質を得られない場合があり、性質の異なる含フッ素共重合体をブレンドして用いることが一般的に行われている。例えば、フッ素樹脂に柔軟性を付与するために、フッ素ゴムをブレンドすることが行われている。しかし、このようなブレンドの場合、異なる性質を有する含フッ素共重合体はそれぞれ相溶しにくく、一般に相分離を引き起こす。このことは、ブレンドする共重合体の構造が不連続的に異なっているためと考えられる。このような相分離の現象は、例えば機械的強度などが低下するといった不都合が生じる場合が少なくない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、ある種の性質を有する含フッ素共重合体の構造から別の性質を有する含フッ素共重合体の構造に連続的に構造が傾斜した共重合体を得るための新規な含フッ素共重合体の製造方法を提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ある種の性質を有する含フッ素共重合体の構造から別の性質を有する含フッ素共重合体の構造に連続的に構造が傾斜した共重合体が、相分離を発生させにくく機械的物性等を犠牲にすることなく、異なる共重合体の有する性質を合わせ持つ材料となることを見だし、該傾斜構造を有する含フッ素共重合体の製造方法を見出した。

【0006】すなわち、本発明は、ラジカル重合性の含フッ素単量体及びそれと共重合可能な少なくとも1種のビニル単量体をラジカル開始剤の存在下に重合させるにあたり、重合場の反応条件を重合反応過程に変化させることにより、重合体の生成過程で生成共重合体の構造を変化させることを特徴とする含フッ素共重合体の製造方法である。

【0007】ここで、重合体の構造とは、特に重合せし

める単量体の構造すなわち種類及び／又は単量体の割合によって決定されるものである。このような構造の連続的な変化を引き起こす方法としては、反応器中に存在する単量体の種類及び／又は割合を変化させればよい。例えば、重合とともに消費させる単量体の種類及び／又は割合と異なる種類及び／又は割合の単量体を連続的に添加しながら重合することで反応器中の単量体の種類及び／又は割合が変化し、ひいては生成する共重合体の構造も連続的に変化したものとなる。また、連続的に添加していく単量体の種類及び／又は割合を随時的に変化させることによっても同様の結果が得られる。さらには、これらと同様の現象を起こさせる操作因子として重合圧、温度などを連続的に変化させながら重合を行うことも可能である。

【0008】また、ここで連続的な変化とは、単に操作的なものをいうのではなく、得られる共重合体の性質、例えば融点、結晶性、ガラス転移温度などが明らかに異なる程度の変化が必要である。すなわち、重合初期の微小時間に生成する共重合体と重合終期の微小時間に生成する共重合体では先に示したような性質が明らかに異なっていることが必要である。異なる性質の共重合体のブレンドと異なるのは、重合中の各微小時間に生成する共重合体がそれぞれ連続的に変化しており、バッチ内の共重合体の構造が傾斜している部分を含むことである。

【0009】また、含フッ素単量体とは、単量体分子中に少なくとも1つのフッ素原子を有しラジカル重合の可能な不飽和基を少なくとも1つ以上有する化合物である。このような含フッ素単量体としては、例えば、テトラフルオロエチレン（以下、TFEと略記）、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン（以下、VdFと略記）、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン（以下、CTFEと略記）、ヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPと略記）、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル、（パーフルオロアルキル）エチレン、パーフルオロ（アリルビニルエーテル）、パーフルオロ（ブチルビニルエーテル）、パーフルオロ（ジメチルジオキソール）などが挙げられる。

【0010】上記含フッ素単量体と共重合させるビニル単量体は、上記含フッ素単量体とラジカル重合において共重合可能なものであればよく、例えば、上記含フッ素単量体のほかに、エチレン、プロピレン、1-ブテン、ペンテンなどの $\alpha$ -オレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル（以下、HBVEと略記）、シクロヘキシルビニルエーテル（以下、CHVEと略記）、グリシジルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、アリルアルコール、アリルグリシジルエーテルなどのアリル化合物、酢酸ビニル、ビバリン酸ビニル、酪酸ビニル、クロロ酢酸ビニルなどのビニルエス

テル類、さらにはアクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルなどが挙げられる。

【0011】このような単量体を用いた共重合のなかで、本発明の実施形態の有用な例を以下に挙げて詳細に説明する。いうまでもなく以下に示すものは一例にすぎず、これによって本発明はなんら限定されない。

【0012】本発明の実施形態の有用な例としては、ラジカル重合性の含フッ素単量体がTFE、共重合可能なビニル単量体が炭素数1~8のパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルの場合である。該ビニルエーテル単位が30~50モル%の共重合体は非晶質のエラストマー状であり、5モル%以下程度では、結晶性の熱可塑性樹脂状であることが知られている。よって具体的な例として、重合中に反応器内の両単量体の割合を変化させることで、機械物性等の犠牲なしに、エラストマーの柔軟性を付与した樹脂状共重合体を得ることができる。エラストマーとしては、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルの構造によってガラス転移温度などが変化するため、当該ビニルエーテルの構造も同時に変化させることで恒々の柔軟性を有する共重合体を得ることが可能である。

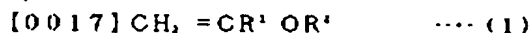
【0013】別の有用な実施形態の例としては、ラジカル重合性の含フッ素単量体がVdF及び／又はTFE、共重合可能なビニル単量体がHFPである場合が挙げられる。VdFとHFPの共重合体もしくはVdFとTFEとHFPの共重合体はフッ素ゴムとして知られている。また、VdFに少量のHFPを共重合した樹脂、TFEとHFPの共重合樹脂が知られている。よってこれらフッ素ゴムとして用いられる共重合体を得る単量体の仕込み組成から樹脂共重合体を得る仕込み組成へ変化することで軟質なフッ素樹脂が得られる。また、ゴムとなる成分を多くすれば、樹脂の流動性が付加されたフッ素ゴムが得られ、該フッ素ゴムは押し出し成形性が改良されたものとなる。

【0014】また、別の有用な実施形態の例としては、ラジカル重合性の含フッ素単量体がTFE、共重合可能なビニル単量体がエチレン及び／又はプロピレンである場合が挙げられる。TFEとエチレン又はプロピレンは交互共重合することが知られているが、エチレンとの共重合体はフッ素樹脂として、プロピレンとの共重合体はフッ素ゴムとして知られており、これらの単量体の種類を重合中に変化させることで、先と同様、軟質樹脂、あるいは押し出し成形性のよいフッ素ゴムが得られる。

【0015】また、別の有用な実施形態の例としては、ラジカル重合性の含フッ素単量体がTFE、共重合可能なビニル単量体がエチレン及び／又は炭素数1~8のパーフルオロアルキル基置換エチレン（以下、Rfエチレンと略記する）である場合が挙げられる。TFEとエチレンとの共重合体は、第3成分としてRfエチレンを添加しかつその組成を増加させることで、その融点が例え

は270℃から230℃まで低下する。R<sup>1</sup>エチレンの割合を順次増加して得られる共重合体は均一なために、該R<sup>1</sup>エチレンの少ない部分の結晶は該R<sup>1</sup>エチレンの多い部分によって乱され、全体として該R<sup>1</sup>エチレンの多い部分の共重合体の融点を示し、始めから該R<sup>1</sup>エチレンを多くして重合するよりも少ないR<sup>1</sup>エチレンの使用量で低融点化が可能である。

【0016】さらに別の有用な実施形態の例としては、ラジカル重合性の含フッ素単量体がTFE及び/又はCTFE、共重合可能なビニル単量体が下記式(1)で表されるビニルエーテルの少なくとも1種である場合である。



(ただし、式(1)においてR<sup>1</sup>はH又はCH<sub>3</sub>を示し、R<sup>2</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、又はω-ヒドロキシアルキル基を示す。)

【0018】上記共重合体は、例えば特公昭60-21686号に示されるように含フッ素塗料用樹脂として知られている。ビニルエーテルのアルキル基を適宜選択することにより樹脂のガラス転移温度を約-30℃程度から80℃程度まで変動させることができる。そこで重合の進行につれて、高いガラス転移温度を示す単量体の組合せから低いガラス転移温度を示す単量体の組合せ、あるいは低いガラス転移温度を示す単量体の組合せから高いガラス転移温度を示す単量体の組合せに、次第に変更することにより、連続的にガラス転移温度の変化する傾斜構造を有する共重合体を合成することが可能である。該共重合体は、折り曲げ加工性の優れた塗料用原料となる。

【0019】重合反応はラジカル的に進行するものであれば手段はなんら限定されないが、例えば有機、無機ラジカル開始剤、光、電離放射線あるいは熱による方法が挙げられる。

【0020】ラジカル開始剤としては、特に限定されることなく、次のような具体例が例示される。

【0021】2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジヒドレート、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、(1-フェニ

ルエチル)アゾフェニルメタン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)のようなアゾ化合物。

10 【0022】ステアロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、2, 4-ジシクロペンゾイルパーオキシド、1-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1-ブチルクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-2, 5-ジメチル-2, 5-(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、1-ブチルパーベンゾエート、1-ブチルパーアセテート、1-ブチルパービバレート、1-ブチルパーイソブチレート、1-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-1-ブチルパーフタレート、1-ブチルパーラウリレート、2, 5-ジメチル(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジパーフルオロブタノイックパーオキシド、ジパーフルオロ-3-オキサ-2-メチルヘキサノイックパーオキシド、ジパーフルオロノナノイックパーオキシドのような有機パーオキシド。

【0023】過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムのような無機過酸化物。

【0024】重合の方法もまた特に限定されるものではなく、単量体をそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、単量体を溶解するフッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その他の有機溶媒中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤存在下あるいは非存在下で行う懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。

40 【0025】重合を行う温度、圧力も特に限定されるものではないが、0℃~200℃の範囲で設定することが好ましく、室温から100℃が好ましい。圧力は100気圧以下の範囲が好ましく用いられ、30気圧以下の範囲が特に好ましい。

【0026】このようにして重合して得られた共重合体は、傾斜構造を有しており、別の構造の共重合体からなっているにもかかわらず、相分離などによる機械的性質の低下がなく、目的の性質の共重合体が容易に得られ

る。

【0027】

【実施例】

実施例1

脱気した攪拌機付きの内容積1.2リットルのステンレス製オートクレーブに、脱イオン水445g、トリクロロトリフルオロエタン（以下、R113と略記）227g、メタノール60.9g、パーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル（以下、PPVEと略記）34gを仕込んだ後50℃に昇温し、TFEを13.8kg/cm<sup>2</sup> Gまで導入した。開始剤として（C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COO）<sub>2</sub>の1%R113溶液を圧入し重合を開始した。重合反応とともに降下する圧力を補うようにTFEを導入しながら反応を続けた。重合途中、反応速度を保つため適宜開始剤を添加した。また、反応開始後10分経過した後からPPVEを80g/時の速度で圧入を開始した。重合開始から5時間後に反応を停止し、得られたスラリーをろ別洗浄し、共重合体118gを得た。

【0028】得られた共重合体中のPPVEの含量は、<sup>19</sup>F-NMR溶融法によれば平均19モル%であった。得られた共重合体は明確な融点を示さず、340℃でプレス成形したシートは柔軟であり均一で透明であった。また、上記重合において重合途中でPPVEを添加せずに行い初期の10分で停止して得られた共重合体は、PPVEを1.2モル%を含み308℃に融点を示す樹脂であり、PPVEを重合時に添加することで、得られる共重合体構造が変化していったことを示すものである。

【0029】実施例2

脱気した攪拌機付きの内容積1リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を1094g仕込み、TFE114g、プロピレン12.2gを導入した。40℃に昇温し、10%のジイソプロピルパーオキシジカーボネートのR113溶液18mlを圧入し重合を開始した。圧力の降下を補うようにTFE/プロピレン=56/44（モル%）の混合ガスを導入しつつ、1.5時間反応を続けた。1.5時間後からはTFE/エチレン=53/44（モル%）の混合ガスに切り替え、反応による圧力降下を補うように反応器に導入しつつ、さらに3.5時間反応を続けた。重合初期の反応器内の単量体組成はTFE/プロピレン=80/20（モル%）であり、ちなみにこの単量体組成を維持しながら反応させて得られる共重合体はTFE/プロピレン=53/47（モル%）の融点を持たないエラストマーであり、引張り強度50kg/cm<sup>2</sup>、伸度1000%以上で実用的な物性を示さなかった。また、重合終了時の反応器内の単量体組成はTFE/プロピレン/エチレン=86.6/1.2/12.2（モル%）であり、反応器内の単量体組成が反応とともに変化したことを示していた。

【0030】重合により得られた共重合体の組成はTFE/プロピレン/エチレン=56/20/24（モル

%）であった。また、示差走査熱量計による測定で200℃付近にわずかにブロードな融点によると思われるピークが観察された。300℃でプレスして得られたフィルムは透明であり柔軟性に富むものであった。また、引張り強度152kg/cm<sup>2</sup>、伸度520%で機械物性に優れていた。

【0031】実施例3

脱気した攪拌機付きの内容積1リットルのステンレス製オートクレーブに、脱イオン水328g、R113の513g、メタノール25g、TFE84g及びエチレン2.6gを仕込んだ。65℃に昇温し、2.5%のタープチルパーイソブチレート（以下、PFBと略記）のR113溶液18gを圧入し重合を開始した。重合反応による圧力降下を補うようにTFE/エチレン=60/40（モル%）の混合ガスを導入して反応を続けた。反応開始後20分経過した後から（パーフルオロプロピル）エチレン（以下、PFBEと略記）を2g/時の速度で添加し、合計6時間重合を続けた。

【0032】得られた共重合体の組成はTFE/エチレン/PFBE=61/37.5/1.5（モル%）であり、融点は230℃であった。また、PFBEを導入せずに重合した共重合体は融点270℃と高く、成形物が応力亀裂を起こしやすいものであった。また逆にTFE/エチレン/PFBEの均一組成三元共重合体で230℃の融点を得るためには、特殊で高価なPFBEの含量を3モル%以上とすることが必要であり、ここで示すような傾斜構造にすることによって少ないPFBE量で同様な融点降下の効果が得られた。

【0033】実施例4

脱気した攪拌機付き2.15リットルのステンレス製オートクレーブに、脱イオン水1075g、パーフルオロオクタン酸アンモニウム5g及びHFP32g、VdF14gを仕込み、80℃に昇温した。20%過硫酸アンモニウム水溶液5mlを圧入し、重合を開始した。反応に伴い低下する圧力を補うようにVdF/HFP=78/22（モル%）の混合ガスを導入し圧力15kg/cm<sup>2</sup> Gにて反応を続けた。反応開始後15分経過した後からは、混合ガスの代わりにVdFのみを導入し、さらに5時間反応を続けた。

【0034】得られた共重合体の組成は、VdF/HFP=91/9（モル%）であり示差走査熱量計測定により約120℃付近に融点と思われるブロードなピークが観察された。プレス成形したシートは柔軟性を有し、引張り強度130kg/cm<sup>2</sup>、伸度410%であった。

【0035】最後まで混合ガスを導入した共重合体は、VdF/HFP=78/22（モル%）の均一組成の共重合体であり、融点を示さないエラストマーであった。これをプレスシート化し、機械物性を測定したところ、引張り強度49kg/cm<sup>2</sup>、伸度1000%以上と実用的な物性を示さなかった。

## 【0036】実施例5

内容積2.5リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブ(耐圧30kg/cm<sup>2</sup>G)にキシレン651g、エチルアルコール184g、CHVE38g、HBVE24g、炭酸カリウム11.0gを仕込み、冷却脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して溶存酸素を除去した。次いで、CTFE59gをオートクレーブ内に導入し徐々に昇温した。オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点で圧力1.0kg/cm<sup>2</sup>Gを示した。

【0037】その後、 $\alpha$ -ブチルパービバレートの50%キシレン溶液10mlを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い圧力を維持しつつ、CTFE470g、CHVE91.0g、エチルビニルエーテル(以下、EVEと略記)122g及びHBVE188gを連続的に加え、反応を続行させた。なお、反応の進行中 $\alpha$ -ブチルパービバレートの50%キシレン溶液25mlを連続的に加えた。14時間後各単量体のフィードを停止し、冷却、未反応単量体のバージにより反応を停止した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。共重合体収量は913g、単量体反応率は92%であった。

【0038】得られたポリマーの固有粘度 $[\eta]$ (テトラヒドロフラン中、30℃)は0.05dl/g。ゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量及びその比は、それぞれ4000、7600、1.90であった。共重合体の<sup>13</sup>C

\*C-NMRにより測定した平均の共重合体組成はCTFE/CHVE/EVE/HBVE=52/12/18/18(モル%)であった。

【0039】なお、反応開始時の生成共重合体の平均の共重合体組成は、51/31/0/18(モル%)であり、後仕込単量体50%添加時のそれは52/17/12/19(モル%)であり、連続的に共重合体組成が変化していることがわかる。なお、該共重合体のガラス転移温度は30℃であった。

【0040】得られた共重合体10gをキシレン10gに溶解させ、硬化剤としてヘキサメチレンジイソシアネート(NCO/OH当量比=1)を添加し、アプリケーションを用いてクロメート処理済0.8mm厚アルミニウム板に塗布(エポキシプライマー3 $\mu$ m塗布品)、140℃・30分で乾燥硬化させた後、塗膜物性の測定を行った。結果を表1にまとめた。

【0041】また比較例も同様な方法で塗装・物性測定を行い、結果を表1にまとめた。比較例で用いた共重合体は、CTFE/CHVE/HBVE=54/26/20(モル%)の共重合体とCTFE/EVE/HBVE=50/34/16(モル%)の共重合体との1:1混合物である。

【0042】

【表1】

用いた共重合体		実施例5	比較例
	塗膜厚み	20 $\mu$ m	20 $\mu$ m
物性評価	外観	均一	白濁不均一
	T折り曲げ試験	2T	4T
	硬度	2H	2H
	60度光沢	101	50

## 【0043】

【発明の効果】本発明の生成含フッ素共重合体の構造を変化させる製造方法により、ある種の性質を有する含フッ素共重合体の構造から別の性質を有する含フッ素共重合体の構造に変化した共重合体は、相分離を発生しにくく、機械的物性等を犠牲にすることなく、異なる共重合体

※体の有する性質を合せ持つという効果が達成される。生成共重合体の構成単量体の割合及び/又は種類を重合反応過程に変化させることにより、樹脂共重合体にエラストマーの柔軟性を付与せしめることができ、あるいはエラストマーに樹脂の流動性を付与せしめることができ

フロントページの続き

(72)発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内